

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.603.558

## BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt ..... 178.914 - Paris.
- ②② Date de dépôt ..... 18 décembre 1968, à 15 h 19 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 3 mai 1971.
- ④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 11 juin 1971 (n° 23).
- ⑤① Classification internationale ..... C 23 g 1/00.
- ⑤④ **Procédé de nettoyage par lavage des surfaces de chauffe d'un équipement thermo-énergétique pour le débarrasser des dépôts adhérents.**
- ⑦② Invention de : Tereza Khristoforovna Nargulova, Nikolai Grigorievich Rossokhin, Semen Abramovich Tevlin, Lidia Viktorovna Ryabova (Korneeva), Alexandr Semenovich Monakhov, Valentina Pavlovna Dik (Paronkina), Rostislav Petrovich Lastovsky, Nina Mikhailovna Dyatlova (Kukushkina), Bella Ilinichna Bikhman (Kaganova), David Moiseevich Fraishtat, Stalina Vasilievna Bogatyreva (Miroshnikova), Efrosinia Fedorovna Vlasova (Mazyarkina), Nikolai Petrovich Shakun et Sergey Fedorovich Soloviev.
- ⑦① Déposant : MOSKOVSKY ENERGETICHESKY INSTITUT, résidant en U.R.S.S.  
Mandataire : Office de brevets Z. Weinstein, 20, avenue de Friedland, Paris (8°).
- ③① Priorité conventionnelle :
- ③② ③③ ③① *Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902.*

L'invention concerne les procédés de nettoyage par lavage des surfaces de chauffe d'un équipement thermo-énergétique (surfaces internes des tubes de chauffe des chaudières, des cylindres de chaudières, des générateurs de vapeur, des tuyauteries du 1er et du 2ème circuit des centrales atomiques, etc.) fabriqué en acier au carbone et en acier inoxydable, procédés ayant pour but de débarrasser ces surfaces des dépôts minéraux et organiques adhérents, surtout des dépôts d'oxydes de fer et des dépôts de cuivre.

On connaît un procédé de lavage des surfaces de chauffe des équipements thermo-énergétiques par une solution aqueuse de deux agents complexants dont l'un est un sel disodique ou un sel diammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique et l'autre est l'acide citrique.

L'inconvénient du procédé connu réside dans le fait qu'on est obligé d'utiliser pour le lavage une solution aqueuse d'agents complexants, dont l'un, l'acide citrique, est un produit alimentaire de valeur.

La présente invention a pour but de supprimer l'inconvénient susmentionné.

Elle a pour base l'idée de créer un procédé qui assurerait une grande efficacité du nettoyage par lavage des surfaces de chauffe de l'équipement thermo-énergétique par enlèvement des dépôts adhérents à l'aide d'une solution aqueuse d'agents complexants où l'agent difficilement disponible précité serait remplacé par un autre, plus facile à obtenir et moins coûteux.

Ce problème est résolu du fait que pour le nettoyage par lavage des surfaces de chauffe de l'équipement thermo-énergétique on utilise une solution aqueuse de deux agents complexants dont l'un est un sel sodique, un sel ammoniacal ou un sel sodico-ammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique et l'autre, conformément à l'invention, l'acide maléique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide succinique ou l'acide glutarique, ou encore des mélanges de ces acides.

L'introduction de ces acides permet de régler la valeur du pH de la solution aqueuse et d'accélérer la formation de complexes de l'acide éthylènediaminetétracétique avec les cations entrant dans la composition des dépôts.

Il est rationnel d'introduire les acides organiques à raison de 0,2 à 1 % du poids total de la solution, pour un rapport pondéral entre lesdits acides et le sel de l'acide éthylènediaminetétracétique de 1/1 à 1/5; de préférence de 1/3.

Pour mieux enlever les dépôts d'oxydes de fer, il est recommandé d'ajouter à ladite solution aqueuse, avant le lavage, de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine. Ces substances réduisent le fer trivalent en fer bivalent, qui se caractérise par une plus grande vitesse de formation du complexe.

Il est rationnel d'introduire l'hydroxylamine ou l'hydrazine à

raison de 0,02 à 0,1 % du poids total de la solution, le rapport pondéral entre ces produits et le sel de l'acide éthylènetétracétique étant de 0,1/1.

La solution aqueuse précitée est préparée pour le lavage de la  
5 façon suivante.

On dissout dans de l'eau portée préalablement à une température de 70 à 90°C, d'abord le sel mono -, di -, tri - ou tétrasodique, le sel sodico-ammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique, puis l'un des acides organiques précités ou divers mélanges de ces derniers.

10 L'acide maléique peut être remplacé par l'anhydride maléique qui, lorsqu'il se dissout dans l'eau, donne l'acide maléique.

Si l'on ajoute de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine, on le fait en dernier lieu.

La solution aqueuse est préparée soit à la concentration requise  
15 pour le lavage et envoyée directement dans le circuit à nettoyer, par exemple, dans la chaudière, soit à une concentration plus forte. Dans ce dernier cas on prévoit une dilution de la solution ainsi préparée dans un volume déterminé d'eau remplie dans le circuit à laver. Avant d'envoyer la solution concentrée dans le circuit à laver, on réchauffe  
20 l'eau contenue dans ce circuit jusqu'à une température de 90° à 100°C.

Le lavage des surfaces de chauffe de l'équipement thermo-énergétique s'effectue pendant quatre à six heures sous une pression hydraulique effective dans le circuit égale à au moins 5 atm. et à une température de la solution aqueuse de 150 à 220°C, par circulation forcée ou  
25 naturelle de la solution aqueuse dans le circuit.

Cependant, en cas de dépôts considérables sur les surfaces de chauffe, il est rationnel d'effectuer le lavage en plusieurs opérations (deux à trois opérations), en remplaçant après chaque opérations la solution aqueuse utilisée par une solution fraîche.

30 Chaque opération de lavage est réalisée pendant quatre à six heures en observant les paramètres technologiques indiqués ci-dessus.

Lors du traitement des surfaces de chauffe, les agents complexants présents dans la solution aqueuse de lavage donnent avec les cations qui entrent dans la composition des dépôts, par exemple avec les cations  
35 du fer ou du cuivre, des compositions complexes facilement solubles dans l'eau, ce qui assure une grande efficacité du procédé pour enlever les dépôts adhérent aux surfaces de chauffe du matériel thermo-énergétique.

On poursuit le lavage jusqu'à l'obtention d'une concentration constante dans la solution aqueuse, desdits cations entrant dans la composition des combinaisons complexes formées, qui se traduit également  
40 par la cessation de la croissance du pH de la solution aqueuse.

Le procédé proposé a été vérifié dans la pratique industrielle sur les chaudières énergétiques de moyen et haute pression. Le procédé est recommandé pour les lavages avant la mise en marche et en cours de

service des surfaces de chauffe du matériel thermo-énergétique, le taux de nettoyage des surfaces de chauffe atteignant 80 à 98 %.

On trouvera ci-après quelques compositions optimales des solutions aqueuses utilisées pour le procédé proposé, compte tenu du degré d'encrassement des surfaces de chauffe.

En cas de dépôts d'oxydes de fer et de dépôts de cuivre avec un degré d'encrassement de 250 à 1000 g/m<sup>2</sup>, on recommande d'utiliser une solution aqueuse ayant la composition suivante :

#### COMPOSITION 1

10	Sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique	0,25 à 0,75 % (en poids)
	Acide maléique	0,25 à 0,5 % (en poids)
	Hydroxylamine	0,025 à 0,05% (en poids)
	Eau	restant

#### COMPOSITION 2

15	Sel mono-ammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique	0,25 à 0,75 % (en poids)
	Acide oxalique	0,25 à 0,5 % (en poids)
	Hydroxylamine	0,025 à 0,05% (en poids)
20	Eau	restant

#### COMPOSITION 3

	Sel trisodique de l'acide éthylènediaminetétracétique	0,25 à 0,75 % (en poids)
	Acide adipique, oxalique ou succinique ou un mélange de ces acides	0,5 à 1,0 % (en poids)
25	Hydrazine	0,025 à 0,05% (en poids)
	Eau	restant

#### COMPOSITION 4

	Sel monosodique de l'acide éthylènediaminetétracétique	0,25 à 0,75 % (en poids)
30	Acide glutarique	0,25 à 0,5 % (en poids)
	Hydroxylamine	0,025 à 0,05% (en poids)
	Eau	restant

Pour mieux faire comprendre l'invention, quelques exemples d'exécution sont décrits ci-après.

Exempl 1. Le lavage a été effectué dans les conditions d'exploitation d'une chaudière à circulation naturelle présentant les caractéristiques suivantes : pression effective dans le cylindre de la chaudière :

155 atm. ; température de la vapeur surchauffée produite : 570°C ;  
rendement : 480 t/h.

- Les dépôts d'oxyde de fer et les dépôts de cuivre (degré d'encrassement : 145 g/m<sup>2</sup>) ont été enlevés à l'aide d'une solution aqueuse  
5 ayant la composition suivante :

Sel disodique de l'acide	
éthylènediaminetétracétique	0,5 % (en poids)
Acide maléique	0,5 % (en poids)
Hydroxylamine	0,05% (en poids)
10 Eau	restant

Le lavage s'est effectué en deux opérations, chacune durant cinq heures, à une température de 150 à 160°C, sous une pression effective de 5 à 6 atm. et par circulation naturelle de la solution aqueuse dans le circuit de lavage.

- 15 Le degré d'élimination des oxydes de fer et du cuivre constitue 95 % des dépôts initiaux.

- Exemple 2. Le lavage a été effectué dans les conditions d'exploitation d'une chaudière à circulation naturelle, sous une pression effective de 100 atm. et à une température de la vapeur surchauffée  
20 produite de 510°C, et dont le rendement est de 230t/h.

Les dépôts mixtes constitués d'oxydes de fer et de cuivre, et de calcium (degré d'encrassement : 200 g/m<sup>2</sup>) ont été enlevés à l'aide d'une solution aqueuse ayant la composition suivante :

Sel di-ammoniacal de l'acide	
25 éthylènediaminetétracétique	0,5 % (en poids)
Acide oxalique	0,3 % (en poids)
Hydroxylamine	0,02% (en poids)
Eau	restant

- 30 Le lavage a été effectué en une seule opération qui a duré 6 heures à une température de la solution de 170°C sous une pression effective de 10 atm. et par circulation forcée de la solution aqueuse dans le circuit de lavage.

Le degré d'élimination des dépôts constitue 90 %.

- Exemple 3. On a effectué dans des conditions de laboratoire un  
35 lavage d'échantillons de tubes de chaudière en vue d'éliminer la calamine technologique. Degré d'encrassement : 100 g/m<sup>2</sup>. Le lavage a été effectué à l'aide d'une solution aqueuse de composition :

Sel disodique de l'acide	
éthylènediaminetétracétique	0,5 % (en poids)
40 Mélange d'acides succinique, oxalique et adipique (déchets de fabrication du caprolactame)	0,2 % (en poids)
Eau	restant

Le lavage a été effectué en une seule opération d'une durée de six heures à 80°C.

Le degré d'élimination des oxydes de fer constitue 85 %.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées selon l'esprit de l'invention.

#### R E S U M E

La présente invention a essentiellement pour objets :

- 10 I - Un procédé de nettoyage par lavage des surfaces de chauffe d'équipements thermo-énergétiques pour les débarrasser des dépôts adhérents, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaison :
- 15 a) le lavage est effectué à l'aide d'une solution aqueuse de deux agents complexants dont l'un est un sel sodique, ammoniacal ou sodico-ammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique, et l'autre est l'acide maléique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide succinique ou l'acide glutarique, ou des mélanges de ces acides ;
- 20 b) les acides indiqués en a) ci-dessus sont introduits à raison de 0,2 à 1 % du poids total de la solution, leur rapport pondéral avec le sel de l'acide éthylènediaminetétracétique étant de 1/1 à 1/5 ;
- c) avant le lavage on ajoute dans la solution de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine ;
- 25 d) on ajoute l'hydroxylamine ou l'hydrazine à raison de 0,02 à 0,1 % du poids total de la solution, leur rapport pondéral avec le sel de l'acide éthylènediaminetétracétique étant de 0,1/1.
- II - A titre de produit industriel nouveau, une solution de lavage des surfaces de chauffe d'équipements thermo-énergétiques, remarquable notamment en ce qu'elle comprend un sel sodique, ammoniacal ou sodico-
- 30 ammoniacal de l'acide éthylènediaminetétracétique, et un acide tel que l'acide maléique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide succinique ou l'acide glutarique, ou un mélange de ces acides, ainsi éventuellement, que l'hydroxylamine ou l'hydrazine, ces composants étant introduits dans les proportions indiquées en b), c), d),
- 35 ci-dessus.